

⑤1

Int. Cl. 2:

C 02 B 5-02

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 20 988 A1

①1

# Offenlegungsschrift 25 20 988

②1

Aktenzeichen:

P 25 20 988.5-41

②2

Anmeldetag:

12. 5. 75

④3

Offenlegungstag:

20. 11. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

16. 5. 74 Japan 54696-74

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Entfernung von Kesselstein und/oder Schlamm

⑦1

Anmelder:

Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio

⑦4

Vertreter:

Lotterhos, H.W., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder:

Marushima, Tadaaki, Hatano, Kanagawa; Seto, Shikuo; Ozawa, Noriaki;  
Togashi, Masaaki; Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

**6000 FRANKFURT (MAIN)**  
ANNASTRASSE 19  
FERNSPRECHER: (0611) 55 50 61  
TELEGRAMME: LOMOSAPATENT  
LANDESZENTRALBANK 500 071 49  
POSTSCHECK-KONTO FfM. 1667-609

Y/K

**FRANKFURT (MAIN), 9. Mai 1975**

Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.

No. 5-2, 2-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

Verfahren zur Entfernung von Kesselstein und/oder Schlamm

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mittels chemischer Behandlung Kesselstein und/oder Schlamm zu entfernen, welcher sich auf den Innenwandungen von Einrichtungen und deren Rohrleitungen von Wärmeaustauschern der Frischwasser- oder Seewassersysteme, wie Wärmeaustauschern im engeren Sinne, Kühlern, Kondensatoren, Kühlanlagen und Klimaanlageanlagen, abgesetzt hat, und mehr ins einzelne gehend ein Verfahren zur Entfernung von Kesselstein und/oder Schlamm, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Kesselstein und/oder Schlamm nacheinander einer Waschbehandlung mit einer Säurelösung und einer Wasserstoffperoxidlösung unterwirft.

Da Kesselstein und/oder Schlamm häufig die Rohre der weiter oben erwähnten Einrichtungen verstopft und ihre Wärmeübertragungswirkung hindert, sollte der Betrieb der Einrichtungen bisweilen unterbrochen werden, um den abgesetzten Kesselstein und/oder Schlamm zu entfernen. Das Anhaften des Kesselsteins und/oder Schlamms an einem Teil der Einrichtung und der Instrumente verursacht die Bildung lokaler Zellen, was eine Korrosionsbeschleunigung in diesem Teil und Verkürzung der Lebensdauer der Einrichtung zur Folge hat. Die Entfernung des Kesselsteins und/oder Schlamms stellt somit eines der wichtigsten Probleme in Bezug auf die Handhabung der Einrichtungen und Instrumente dar.

In letzter Zeit sind Verstopfungen durch Kesselstein und/oder Schlamm häufiger aufgetreten, was auf eine Verminderung der Qualität und Quantität des Industrie-Wassers, die Verwendung von regeneriertem Abwasser und die Verschmutzung von Seewasser zurückzuführen ist. Die Entfernung von Kesselstein und/oder Schlamm stellt insbesondere für langarbeitende Industrien (long-operating industries), wie die chemische und die Petroleumraffinerie-Industrie, die einen höheren Wirkungsgrad aufrecht zu erhalten haben, ein ernstes Problem dar.

Zur Entfernung von Kesselstein ist gewöhnlich die Behandlung mit Säurelösung angewandt worden, die durch Zusatz eines Inhibitors zur Lösung von anorganischen oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure, Ammoniumhydrogenfluorid, Sulfaminsäure, Citronensäure, Hydroxyessigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure, hergestellt worden ist.

Zur Entfernung des Schlamms hat man eine Methode benutzt, wonach man die Mikroorganismen in dem Schlamm vernichtet und den Schlamm entfernt hat. Bei dieser Methode werden quaternäre Ammoniumsalze, aktives Chlor enthaltende Substanzen, wie Natriumhypochlorit und Calciumhypochlorit (bleaching powder), sowie Peroxide, wie Wasserstoffperoxid und Natriumperoxid, benutzt. Physikalische Waschmethoden sind außer den chemischen ebenfalls zur Entfernung des Kesselsteins und/oder Schlamms angewandt worden, z.B. menschliche oder mechanische Kraft und Strahlreinigung.

Diese Methoden werfen jedoch viele Probleme bezüglich der Effektivität der Entfernung, des für die Entfernung erforderlichen Zeitaufwands und der Korrosion des Metalls auf, die auf Chemikalien zurückzuführen sind, die nach der Behandlung zurückbleiben.

Die Verstopfung durch den Kesselstein und/oder Schlamm stammt nicht notwendigerweise entweder von dem Kesselstein oder dem Schlamm. Sie ist vielmehr auf komplizierte Faktoren zurückzuführen. So kann z.B. das Festsetzen von Schlamm die Bildung von Kesselstein verursachen.

Die Schlamm- und Kesselsteinbildung in den Rohren ist nicht gleichmäßig; einige Teile sind fest, andere Teile weich, einige Teile sind dick und andere dünn. So unterscheiden sich gewöhnlich Art und Bestandteile des Kesselsteins und des Schlammes in einigen Teilen.

Wird Kesselstein und/oder Schlamm mit einer Säurelösung behandelt, so stellt man zunächst eine Behandlungsflüssigkeit her, indem man je nach den Bestandteilen des Kesselsteins und dem Material der Einrichtung eine geeignete Säure geeigneter Konzentration auswählt, einen Inhibitor oder Reduktionsmittel zusetzt und die Behandlung im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 60°C, wenn man eine anorganische Säure benutzt, und im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 90°C durchführt, wenn man eine organische Säure benutzt. Die Nachteile dieser bislang benutzten Methoden bestehen darin, daß es sehr lange dauert, bis der Schlamm und/oder der Kesselstein entfernt ist, und daß die Einrichtung oft korrodiert wird.

Die Erfindung betrifft eine Verbesserung der Verfahren zur Entfernung von Kesselstein und/oder Schlamm und ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Kesselstein und/oder Schlamm bedeckten Teile in eine Säurelösung eintaucht oder eine Säurelösung durch die Teile zirkulieren läßt und danach diese Teile in eine Wasserstoffperoxidlösung eintaucht oder durch sie eine Wasserstoffperoxidlösung zirkulieren läßt. Gemäß Erfindung gelingt es, mit der Kombination von Säurelösungen und Wasserstoffperoxidlösung den Kesselstein und/oder den Schlamm vollständig zu entfernen. In diesem Fall sollte die Behandlung durch das Wasserstoffperoxid durchgeführt werden, nachdem die Behandlung durch Säurelösungen beendet ist. Gemäß Erfindung ist die Konzentration der verwendeten Säurelösung halb so groß wie die der bislang benutzten, und die Behandlungsdauer beträgt nur 1/2 bis 1/10 derjenigen der bisher angewandten Methoden.

Die Erfindung betrifft eine Verbesserung des Verfahrens zur Entfernung von Kesselstein und/oder Schlamm. Sie ist anwendbar auf Wärmeaustauscher, in denen Frischwasser oder Seewasser als

Heiz- oder Kühlmedium benutzt wird, wie Wärmeaustauscher im engeren Sinn, Kühlvorrichtungen, Kondensatoren, Kühlanlagen und Klimaanlage. Gemäß Erfindung wird der Kesselstein und/oder der Schlamm nacheinander mit einer Säurelösung und einer Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Wie bei den bislang benutzten Säurelösungen können auch gemäß Erfindung zur Herstellung der Säurelösung zahlreiche anorganische Säuren, ebenso wie organische Säuren, wie z.B. Salzsäure, Phosphorsäure, Ammoniumhydrogenfluorid, Sulfaminsäure, Citronensäure, Hydroxyessigsäure, Ameisensäure und/oder Oxalsäure, benutzt werden. Diese Säuren werden als wäßrige Lösungen angewandt und können bis auf etwa die Hälfte der Konzentration der bisher benutzten Säurelösung verdünnt werden. Gewöhnlich werden weniger als 10%ige Säurelösungen in dem Verfahren der Erfindung angewendet. So ist es z.B. vorteilhaft, eine 5- bis 6 Gew.%ige wäßrige Lösung von Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Hydroxyessigsäure, eine etwa 3 Gew.%ige wäßrige Lösung von Ammoniumhydrogenfluorid oder Sulfaminsäure, eine etwa 1,5- bis etwa 5 Gew.%ige wäßrige Lösung von Citronensäure oder Oxalsäure oder eine etwa 1,5- bis 3 Gew.%ige wäßrige Lösung von Ameisensäure, Weinsäure oder Milchsäure zu verwenden. Bisweilen werden Mischungen von mehr als zwei Arten von Säuren benutzt, und in diesem Fall sollte die Konzentration einer jeden Säure durch ihr Verhältnis untereinander und verschiedene Faktoren bestimmt werden. Ist die Säurelösung sehr verdünnt und werden die Einrichtungen anschließend mit Wasserstoffperoxidlösung behandelt, braucht man der Säurelösung keine Inhibitoren zuzusetzen. Inhibitoren, wie Thioharnstoff, metallische Komplexverbindungen, können jedoch zugesetzt werden, um eingetretene Korrosion auf den Oberflächen von Rohrleitungen in der Apparatur auf einem Minimum zu halten.

Die für die Behandlung mit der Säurelösung gemäß Erfindung erforderliche Zeit beträgt  $1/2$  bis  $1/10$  derjenigen der bislang benutzten Methode, das sind etwa 15 Minuten bis etwa 2 Stunden, vorzugsweise etwa 30 Minuten bis etwa 1 Stunde. Die Konzentration der Wasserstoffperoxidlösung, die nach der Behandlung mit der Säurelösung benutzt wird, liegt im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 5,0 Gew.%. Aus ökonomischen und betriebstechnischen Gründen

wird der Verwendung von etwa 2,0 bis etwa 4,0 Gew.%iger Wasserstoffperoxidlösung der Vorzug gegeben.

Für die Behandlung mit der Wasserstoffperoxidlösung ist keine längere Behandlungsdauer erforderlich als für die Behandlung mit der Säurelösung, und als Temperaturbereich wird derjenige bevorzugt, bei dem auch die Säurebehandlung durchgeführt wird.

Obgleich man die dem Inhalt der Apparatur entsprechende Menge an Säurelösung oder an Wasserstoffperoxidlösung gemäß Erfindung zirkulieren lassen kann, kann man auch die mit Kesselstein bedeckte Einrichtung in großen Mengen dieser Behandlungsflüssigkeit eintauchen, um den Kesselstein zu entfernen. Es wurde gefunden, daß man mit dem Tauchverfahren die gleichen Ergebnisse wie mit der Zirkulationsmethode erzielen kann. Vorzugsweise wird die Behandlung mit den Säurelösungen bei Raumtemperatur durchgeführt, wenn man eine Lösung einer anorganischen Säure benutzt, und im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 60°C, wenn man eine Lösung einer organischen Säure benutzt. Höhere Behandlungstemperaturen verursachen heftige Zersetzung des Kesselsteins und/oder des Schlammes, so daß die Verfahrensdurchführung schwierig wird.

Bislang ist angenommen worden, daß man mit Wasserstoffperoxid Schlamm, nicht aber Kesselstein mit Erfolg entfernen kann. Es wird vermutet, daß beim Verfahren der Erfindung zunächst der Kesselstein dadurch, daß sich der leicht lösliche Teil in der Säurelösung auflöst, porös wird und sich aufbläht und daß dann das Wasserstoffperoxid, das Metall nicht korrodiert, in den porösen Kesselstein eindringt, dort durch seine Zersetzung Sauerstoff entwickelt und so den Kesselstein absprengt.

Gemäß Erfindung gelingt es, den Kesselstein und/oder den Schlamm, der bislang sehr schwierig zu entfernen war, vollständig innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne durch ein Zusammenwirken der Säure und des Wasserstoffperoxids zu entfernen. Die weiteren großen Vorteile, die das Verfahren der Erfindung - verglichen mit den vorbekannten Methoden - aufweist, besteht darin, daß weniger Säurelösung als bisher benötigt wird, keine Korro-

sionsgefahr für die Einrichtungen besteht und daß man kein Neutralisationsmittel zu benutzen braucht, da nach dem Waschen keine Säure zurückbleibt.

Das Verfahren der Erfindung soll durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert werden. Das in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erwähnte IBIT 60033 ist die Handelsbezeichnung eines von Sumitomo Chem.Ind.Co. hergestellten Inhibitors.

#### Beispiel 1

Zur Durchführung eines Versuchs zur Entfernung von Kesselstein benutzte man Kupferrohr (200 mm lang, 18 mm Außendurchmesser) und Eisenrohr (Material SS-41; 185 mm lang, 20 mm Außendurchmesser) eines Wärmeaustauschers, bedeckt mit Kesselstein (82,1 % Calciumcarbonat, 4,0 % Magnesiumoxid, 5,3 % Siliciumdioxid, 0,1 % Eisenoxid, 3,5 % Schlamm). Der Kesselstein bestand hauptsächlich aus Calcium und einer geringen Menge Schlamm und stammte aus einer chemischen Anlage, in der Frischwasser als im Kreislauf geführtes Kühlwasser benutzt worden war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Das Maß für die Kesselsteinentfernung ist durch die Gewichtsprozent an Kesselstein vor und nach der Behandlung ausgedrückt. Das Maß der Metallkorrosion ist gleich dem Wert für die Konzentration der Metallionen in der Behandlungsflüssigkeit pro Oberflächeneinheit.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Behandlungs- flüssigkeit	Behandlungs- bedingungen		Maß der Kessel- steinent- fernung (%)	Maß für die Metall- korrosion (mg/cm <sup>2</sup> )		Beobachtung des Rohrinnern mit bloßem Auge nach dem Waschen
	Methode	Tem- pera- tur (°C)		Kupfer	Eisen	
Sulfaminsäure 3 % IBIT 600SB 0,3 %	Zirkula- tion im Rohr	30	40	31	150	Kesselstein por* s und leicht zu entfernen
Wasserstoff- peroxid- 1" sung.	dito	30	60	Spuren	Spuren	vollständig ent- fernt
total			100	31	150	Metalloberfläche sichtbar



Vergleichsbeispiel 1

Der Versuch zur Entfernung des Kesselsteins wurde am gleichen Kupferrohr und Eisenrohr wie in Beispiel 1 wiederholt, jedoch die Behandlung mit der Sulfaminsäurelösung getrennt von der Behandlung mit der Wasserstoffperoxidlösung durchgeführt. Infolgedessen findet bei diesem Versuch kein Zusammenwirken der Sulfaminsäurelösung und der Wasserstoffperoxidlösung statt.

Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Behandlungs- flüssigkeit	Behandlungs- bedingungen		Maß der Kessel- stein- entfer- nung (%)	Maß für die Metall- korrosion (mg/cm <sup>2</sup> )		Beobachtung des Rohrinnern mit bloßem Auge nach dem Waschen
	Methode	Tempe- ratur (°C)		Kupfer	Eisen	
Sulfaminsäure 3 % IBIT 600SB 0,3 %	Zirkula- tion im Rohr	30	3	155	1050	aufgeräut
		30	8	240	1970	Korrosionserschei- nung, merklich auf- geräut
Wasserstoff- peroxid- lösung 3 %	dito	30	1	-	-	keine Kesselstein- entfernung
		30	6	-	-	Rohr nicht rauh

2520988

-2

Beispiel 2

Ein Kupferrohr (das die gleiche Größe wie das von Beispiel 1 hatte) und ein Eisenrohr (Material SS-41; das die gleiche Größe wie das von Beispiel 1 hatte) eines Kondensators, das mit Kesselstein bedeckt war (9,1 % Calciumcarbonat, 7,9 % Magnesiumoxid, 67,3 % Siliciumdioxid, 2,1 % Eisenoxid, 10,6 % Schlamm), wurde dem Verfahren zur Entfernung von Kesselstein und Schlamm unterworfen, das in der in Beispiel 1 angegebenen Weise durchgeführt wurde, jedoch mit der Ausnahme, daß die Zusammensetzung der Säurelösung geändert war. Der Kesselstein bestand hauptsächlich aus Siliciumdioxid und stammte aus einer chemischen Anlage, in der Frischwasser als Kühlwasser benutzt wurde, wobei das Kühlwasser nicht im Kreislaufverfahren geführt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Das Maß der Schlamm Entfernung wurde mit bloßem Auge beobachtet.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Behandlungs- flüssigkeit	Behandlungs- bedingungen		Dauer (Std.)	Maß der Ent- fernung (%)		Maß für die Korrosion (mg/cm <sup>2</sup> )		Beobachtung des Rohrinnern mit bloßem Auge nach dem Waschen
	Methode	Tempe- ratur (°C)		Kessel- stein	Schlamm	Kupfer	Eisen	
Sulfaminsäure 1 % Ammoniumhydrogen- fluorid 3 % IBIT 600SB 0,3 %	Zirkulation im Rohr	30	1,0	30	10	28	160	Kesselstein wurde porös und weich
Wasserstoff- lösung 3 %	dito	30	0,5	70	90	Spuren	Spuren	vollständig ent- fernt
Total			1,5	100	100	28	160	Metalloberfläche sichtbar

Vergleichsbeispiel 2

Der Versuch zur Entfernung des Kesselsteins wurde an dem gleichen Kupferrohr und Eisenrohr wie in Beispiel 1 durchgeführt, jedoch die Behandlung mit der Säurelösung ohne nachfolgende Behandlung mit Wasserstoffperoxid und die Behandlung mit der Wasserstoffperoxidlösung ohne vorhergehende Behandlung mit der Säurelösung durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

Zusammensetzung der Behandlungs- flüssigkeit	Behandlungsbedin- gungen			Maß der Entfer- nung (%)		Maß für die Korro- sion (mg/cm <sup>2</sup> )		Beobachtung des Rohrinnern mit bloßem Auge nach dem Wäschen
	Methode	Tempe- ratur (°C)	Dauer (Std.)	Kessel- stein	Schlamm	Kupfer	Eisen	
Sulfaminsäure 1 %	Zirkula- tion im Rohr	30	5	84	40	120	630	Kesselstein noch partiell vor- handen auf Oberfläche viele Korrosions- erscheinungen
Ammoniumhydro- genperoxid 3 %		30	10	100	100	220	1380	
IBIT 600SB 0,3 %								
Wasserstoffper- oxidlösung 3 %	dito	30	1	10	30	-	-	Kesselstein noch vorhanden Rohr nicht rauh
		30	6	12	40	-	-	

Tabelle 3 zeigt, daß durch die Behandlung mit der Säurelösung für 1 Stunde der Kesselstein porös wird, weil er partiell in Lösung geht und dieser Zustand sehr günstig für die nachfolgende Behandlung mit der Wasserstoffperoxidlösung ist. Im Gegensatz dazu zeigt Tabelle 4, daß die Behandlung mit der Säurelösung ohne nachfolgende Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung viele Stunden in Anspruch nimmt und Korrosion des Metalls zur Folge hat. Gemäß Erfindung werden die Nachteile der vorbekannten Verfahren, wie ungenügende Entfernung von Kesselstein und/oder Schlamm oder lange Behandlungsdauer mit Korrosion, vollständig vermieden.

### Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3

Ein Kondensator (teilweise aus Kupfer und teilweise aus Eisen) eines Füllkörperkühlers wurde nacheinander mit 120 l Säurelösung und 120 l Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Danach wurde das Rohr mit Wasser gewaschen und 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in 100 l zirkulierendes Wasser eingetaucht, um die Metalloberfläche und den Zustand des zirkulierenden Wassers zu beobachten und dessen pH-Wert zu messen. In dem Vergleichsbeispiel 3 wurde die Behandlung nur mit Sulfaminsäurelösung durchgeführt und die Behandlung mit der Wasserstoffperoxidlösung weggelassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Bei diesem Verfahren wurde der pH-Wert des zirkulierenden Wassers innerhalb von 48 Stunden neutral. Danach konnte man die Maßnahmen <sup>zur</sup> Neutralisation und zur Verhinderung der Korrosion weglassen.

Tabelle 5

Behandlung	Wasser- wäsche *)	Oberflächenzustand nach 48 Stunden		Zustand des zirkulie- renden Wassers nach 48 Stunden	
		Kupfer	Eisen	Zustand	pH
Beispiel 3	behandelt mit 3 % Sulfaminsäure und 0,3 % IBIT 600SB-L*-sung nach der Zirkulationsmethode und 3 % Wasser- stoffperoxidl*-sung bei 30°C für 1 Std. nach der Zirkulationsmethode	2x mit 100 l	etwas ge- rostet	leicht trüb	7,2
		5x mit 100 l	dito	dito	7,4
Vergleichs- beispiel 3	behandelt mit 3 % Sulfaminsäure und 0,3 % IBIT 600SB-L*-sung bei 30°C für 6 Stunden	2x mit 100 l	leicht braun	braune Trübung	5,5
		5x mit 100 l	dito	dito	6,2

Nach Ableiten der Behandlungsflüssigkeit  
\*) jedes Mal durch Zirkulation von 100 l Wasser für 1 Minute  
gewaschen.



Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Kesselstein und/oder Schlamm, der sich in Rohren von Wärmeaustauschern abgesetzt hat, mittels Lösungen von Chemikalien, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Kesselstein und/oder Schlamm bedeckten Teile etwa 15 Minuten bis etwa 2 Stunden mit einer Säurelösung behandelt, deren Konzentration weniger als 10 Gew.% beträgt, indem man diese Teile in die Säurelösung eintaucht oder die Säurelösung durch sie hindurchzirkulieren läßt, und danach mit einer etwa 0,5- bis etwa 5 Gew.%igen Wasserstoffperoxidlösung behandelt, indem man sie in die Wasserstoffperoxidlösung eintaucht oder die Lösung durch sie zirkulieren läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säurebehandlung etwa 30 Minuten bis etwa 1 Stunde durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wasserstoffperoxidbehandlung höchstens ebenso lang wie die Säurebehandlung durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säurelösung eine Lösung von Chlorwasserstoff, Phosphorsäure, Ammoniumhydrogenfluorid, Sulfaminsäure, Citronensäure, Hydroxyessigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure und/oder Milchsäure verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salzsäure, Phosphorsäure oder Hydroxyessigsäure in etwa 5- bis 6 Gew.%iger Lösung verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammoniumhydrogenfluorid oder Sulfaminsäure in etwa 3 Gew.%iger Lösung verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Citronensäure oder die Oxalsäure in etwa 1,5- bis etwa 5- Gew.%iger Lösung verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ameisensäure, Weinsäure oder Milchsäure in etwa 1,5- bis etwa 3 Gew.%iger Lösung verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den verwendeten Säurelösungen Inhibitoren zusetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung bei Raumtemperatur durchführt, wenn eine anorganische Säure benutzt wird, und im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 60°C, wenn eine organische Säure benutzt wird.